

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 8/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/28345
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juli 1998 (02.07.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/07074</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Dezember 1997 (16.12.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 53 631.6 20. Dezember 1996 (20.12.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF COATINGS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasurstrasse 1, D-48165 Münster (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE); KELLER, Peter [DE/DE]; Mozartstrasse 9, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE).</p> <p>(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter, Geissler, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</p>			<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMERS CROSS-LINKABLE BY RADIATION, ACRYLIC- OR METHACRYLIC ACID ESTERS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON DURCH STRAHLUNG VERNETZBAREN POLYMEREN ACRYL- ODER METHACRYLSÄUREESTERN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing acrylic- or methacrylic acid esters, polymers which are cross-linkable by radiation, in which an acrylic- or methacrylic acid ester copolymer containing units with lateral reactive group, is reacted with a compound containing a group which is capable of reaction with the lateral reactive group, and furthermore a group which is capable of forming radicals under the effect of actinic radiation. The production of modified, photo-active polymers by polymer-analogous reaction makes it possible to get by without lengthy manipulation of aggressive, specially synthesized monomers, above all acrylic esters. The products obtained according to this method can be used diversely as radiation-hardenable coating agents.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es wird ein Verfahren zum Herstellen von durch Strahlung vernetzbaren polymeren Acryl- oder Methacrylsäureestern beschrieben, bei dem ein Acryl- oder Methacrylsäureester-Copolymeres, das Einheiten mit einer seitensständigen reaktionsfähigen Gruppe enthält, mit einer Verbindung umgesetzt wird, die eine Gruppe enthält, die mit der seitensständigen reaktionsfähigen Gruppe zu reagieren vermag, und ferner eine Gruppe, die befähigt ist, unter Einwirkung von actinischer Strahlung Radikale zu bilden. Die Herstellung der modifizierten, photoaktiven Polymeren durch polymeranaloge Umsetzung ermöglicht es, ohne langwierige Handhabung von aggressiven, speziell synthetisierten Monomeren, vor allem Acrylestern auszukommen. Die Verfahrensprodukte können vielfältig als strahlungshärtbare Beschichtungsmittel eingesetzt werden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

**Verfahren zum Herstellen von durch Strahlung vernetzbaren
polymeren Acryl- oder Methacrylsäureestern**

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von strahlungsvernetzbaren Polymeren auf Basis von polymeren Acryl- oder Methacrylsäureestern, im Folgenden meist kurz als (Meth)acrylsäureester bezeichnet. Polymere der genannten Art sind bekannt und werden zur Herstellung von strahlungshärtbaren Beschichtungen, Lacken, Kleb- oder Imprägnierungsmitteln eingesetzt.

Diese Polymeren sind Copolymere, die Einheiten aus (Meth)acrylsäureestern, insbesondere -alkylestern, gegebenenfalls (Meth)acrylsäure und Einheiten mit polymerisierbaren bzw. vernetzbaren Gruppen enthalten. Die Polymerisation oder Vernetzung erfolgt entweder thermisch, d.h. bei erhöhter Temperatur, oder - bevorzugt - durch Bestrahlung mit aktinischer, besonders ultravioletter Strahlung. Für die Strahlungsvernetzung ist die Anwesenheit von strahlungsaktivierbaren, insbesondere radikalbildenden Initiatoren erforderlich. Derartige Verbindungen sind häufig mit den Polymeren schlecht verträglich und neigen zur Entmischung. Die Beschichtung der zu behandelnden Unterlage erfolgt deshalb zumeist aus einer Lösung in einem gemeinsamen Lösemittel.

30 Wegen der dabei entstehenden umweltbelastenden Lösemitteldämpfe ist man neuerdings bestrebt, lösemittelfreie Beschichtungsmassen einzusetzen, die entweder flüssig sind und niedermolekulare polymerisierbare Bestandteile enthalten oder die aus der Schmelze oder als Pulverlack aufgebracht werden können. Massen, die flüssige Monomere enthalten, weisen einen unangenehmen Geruch auf, erzeugen häufig Allergien und sind nur begrenzt lagerfähig.

hig. Zur Herstellung von Massen, die im wesentlichen aus festen Bestandteilen bestehen, ist es aus den vorstehend genannten Gründen erforderlich, Photoinitiatoreinheiten in die reaktiven Polymeren einzubauen.

5 In der EP-A 458 164 werden durch Strahlung vernetzbare Polymere beschrieben, die Einheiten mit seitenständigen Phenonresten, insbesondere Benzophenonresten, einpolymerisiert enthalten.

10 In der EP-A 395 990 werden durch ultraviolette Strahlung vernetzbare Copolymere beschrieben, die Einheiten von zur Wasserstoffabstraktion befähigten Verbindungen und photoreaktive Einheiten enthalten.

15 Die Herstellung dieser bekannten Polymerisate und die Einführung der reaktiven Reste erfolgt in jedem Fall durch Polymerisation eines Gemischs der Ausgangsstoffe. Für die Herstellung der individuellen Endprodukte ist es daher stets erforderlich, die mit den funktionellen Gruppen, insbesondere den photoreaktiven Gruppen, substituierten Monomeren, im allgemeinen (Meth)acrylester, herzustellen und in der für eine Polymerisation erforderlichen Reinheit zu isolieren. Dieses Verfahren erfordert bis zur Endstufe die 20 Handhabung von aggressiven Monomeren und in wegen zusätzlicher Reinigungsschritte aufwendig.

25 Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zum Herstellen von durch Strahlung vernetzbaren polymeren (Meth)acrylsäureestern mit unterschiedlichen reaktiven, insbesondere photoaktiven und gegebenenfalls weiteren, vernetzungsfähigen Substituenten vorzuschlagen, bei dem man für individuelle Produkte von einem gemeinsamen, nicht aggressiven, gegebenenfalls auch großtechnisch zugänglichen Produkt ausgehen und durch Umsetzen mit 30 einfach zugänglichen Reaktionspartnern eine Vielzahl von verschiedenen gewünschten Endprodukten erhalten kann.

Erfnungsgemäß wird ein Verfahren zum Herstellen von durch Strahlung vernetzbaren polymeren (Meth)acrylsäureestern vorgeschlagen, das darin besteht, daß man ein Acryl- oder Methacrylsäureester-Copolymeres, das Einheiten mit einer seitenständigen reaktionsfähigen Gruppe enthält, mit einer Verbindung umsetzt, die eine Gruppe enthält, die mit der seitenständigen reaktionsfähigen Gruppe zu reagieren vermag, und ferner eine Gruppe, die befähigt ist, unter Einwirkung von aktinischer Strahlung Radikale zu bilden.

10 Als "strahlungsvernetzbar" soll im Rahmen dieser Beschreibung eine Schicht oder Mischung verstanden werden, die durch aktinische, also chemisch wirksame Strahlung in ihren Eigenschaften, insbesondere in ihrer Löslichkeit, bleibend verändert wird. Als solche Strahlung wird bevorzugt kurzwelliges sichtbares oder langwelliges ultraviolettes Licht eingesetzt. Naturgemäß ist 15 auch jede Strahlung höherer Energie, wie kurzwelliges UV-Licht, Elektronen-Röntgen- oder γ -Strahlung, oder - bei geeigneter Sensibilisierung - auch längerwelliges Licht geeignet. Laserstrahlung kann ebenfalls eingesetzt werden.

20 Als (Meth)acrylsäureester-Copolymere werden bevorzugt solche Vertreter eingesetzt, die neben (Meth)acrylsäureestereinheiten noch Einheiten mit Wasserstoffatomen enthalten, die durch Einwirkung von Radikalen abspaltbar sind. Als diese Einheiten kommen insbesondere solche in Betracht, die tertiäre oder in α -Stellung zu einer Doppelbindung stehende Wasserstoffatome 25 aufweisen. Auch Einheiten aus anderen copolymerisierbaren Monomeren, z.B. Malein- oder Fumarsäureverbindungen, können in den Copolymeren enthalten sein.

30 Als seitenständige reaktionsfähige Gruppen sind in den eingesetzten (Meth)acrylsäureester-Copolymeren insbesondere Isocyanat-, Hydroxy-, Car-

boxy-, Carbonsäureanhydrid-, Amino- oder Oxirngruppen enthalten. Diese Gruppen wurden im allgemeinen durch Copolymerisation mit entsprechenden Monomeren, z.B. mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylsäure, Aminoalkyl(meth)acrylaten, Isocyanatoalkyl(meth)acrylaten oder Glycidyl(meth)acrylat 5 eingeführt.

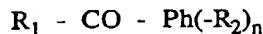
Die im allgemeinen niedermolekularen Reaktionspartner der Copolymeren weisen als Gruppen, die mit deren seitenständigen reaktiven Gruppen zu reagieren vermögen, vorzugsweise Hydroxy-, Carboxy-, Carbonsäureanhydrid-, Isocyanat- oder Aminogruppen auf. Beispiele für solche niedermolekulare Reaktionspartner sind Hydroxy-, Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkoxybenzophenone, -anthrachinone oder -thioxanthone. Diese Verbindungen werden bevorzugt mit Oxirngruppen, Isocyanatgruppen, Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppen im Polymeren umgesetzt.

15 Grundsätzlich ist für die hier vorzunehmende polymeranaloge Einführung von Resten mit Gruppen, die durch Strahlung zur Radikalbildung veranlaßt werden können, jede Kombination von seitenständigen reaktionsfähigen Gruppen im Polymeren mit entsprechenden, als Reaktionspartner geeigneten 20 Gruppen in der niedermolekularen Reaktionskomponente geeignet. Derartige zur Reaktion miteinander befähigte Gruppen sollen lediglich so beschaffen sein, daß sie die Herstellung der Komponenten, z.B. die Polymerisation der entsprechenden Monomeren zum reaktionsfähigen Polymeren, nicht stören und unter den Bedingungen der Verarbeitung nicht mit sich selbst reagieren. 25 Geeignete Kombinationen von reaktionsfähigen Gruppen sind bekannt und bei der Modifizierung von Polymeren durch polymeranaloge Reaktionen gebräuchlich.

Als Gruppen, die befähigt sind, unter aktinischer Bestrahlung Radikale zu 30 bilden, sind bevorzugt die Reste von aromatischen Ketonen oder von Chino-

nen, z.B. von Xanthon, Thioxanthon, 9,10-Anthrachinon, Benzil, Acetophenon, Benzophenon und substituierten Benzophenonen, in Betracht zu ziehen. Besonders bevorzugt werden als Grundkörper Phenone der allgemeinen Formel

5



worin R_1 eine Phenylengruppe mit $n-1$ zusätzlichen freien Valenzen, R_2 einen Alkyl- oder Arylrest oder einen Rest R_2 , n eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet

10 R_2 OH, R_3OH , $N(R_3)_2$, NHR_4 , NHR_3OH , COOH, $COOR_3OH$, R_3NCO oder NCO , wobei R_3 eine Alkyl- bzw. Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R_4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Cycloalkylgruppe ist, und

15

und wobei zwei oder mehrere Reste R_2 untereinander gleich oder verschieden sein können.

20 Die Alkyl- oder Alkylengruppen R_1 oder R_2 haben im allgemeinen 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3, Alkylengruppen im allgemeinen mindestens 2 Kohlenstoffatome.

25 Durch die beschriebene polymeranaloge Umsetzung werden modifizierte Polymere mit seitenständigen Gruppen erhalten, die durch aktinische Strahlung Radikale bilden. Bevorzugt enthalten die modifizierten, strahlungsempfindlichen Polymeren außerdem Gruppen, die unter Einwirkung von Radikalen abstrahierbare bzw. abspaltbare Wasserstoffatome aufweisen, insbesondere tertiäre oder in α -Stellung zu einer Doppelbindung stehende Wasserstoffatome. Sie können auch andere seitenständige vernetzbare Gruppen, z.B.

30

radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen, insbesondere (Meth)acryloxygruppen enthalten.

Bevorzugt werden solche Gruppen bei der Copolymerisation eingeführt, z.B. durch Verwendung von Isopropyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Adamantyl(meth)acrylat allein oder in beliebiger Mischung dieser Monomeren, als Comonomere bei der Herstellung der Acryl- oder Methacrylsäureester-Copolymeren.

10 Besonders hohe Strahlungsempfindlichkeit weisen Polyacrylate auf, wenn sie Dihydrodicyclopentadienylgruppen eingebaut enthalten. Der Einbau solcher Gruppen in die Polyacrylate erfolgt z.B. durch die Mitverwendung von Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Dihydrodicyclopentadienylmethacrylat, Dihydrodicyclopentadienylethacrylat, Dihydrodicyclopentadienylcinnamat, Dihydrodicyclopentadienylmonomaleinat, Dihydrodicyclopentadienylbismaleinat, Dihydrodicyclopentadienylmonofumarat und Dihydrodicyclopentadienylbisfumarat allein oder in beliebiger Mischung dieser Monomeren, als Monomere bei der Herstellung der erfindungsgemäß als Ausgangsstoffe dienenden Polyacrylate.

20 Die Auswahl der zu kombinierenden Monomeren erfolgt nach Prinzipien, die dem Fachmann bekannt sind, so daß sie den Ansprüchen der vorgesehenen Verwendung genügen. Diese Anforderungen können recht unterschiedlich sein, so werden z.B. für klare Decklacke von Metallic-Lackierungen bei 25 Automobilen höchste Vergilbungs- und Witterungsbeständigkeit, Kratzfestigkeit und Glanzhaltung bei hoher Härte gefordert. Bei einem coil-coat-Lack, d.h. einem Lack, mit dem Blechbahnen lackiert, dann aufgewickelt und später unter Verformung weiterverarbeitet werden, kommt es auf höchste Elastizität und Haftung an.

30

Auch der Preis der Monomeren kann ein Auswahlkriterium sein, wenn für bestimmte Anwendungen keine hohe Qualität der Lackierungen, dafür aber ein niedriger Preis gefordert ist.

- 5 Es ist bekannt, daß z.B. Styrol und Methylmethacrylat "harte" Monomere sind, d.h. Monomere, die Homopolymerisate mit hohem Tg-Wert bilden und die die Glasübergangstemperatur und den Erweichungspunkt der sie enthaltenden Copolymeren und die Härte der entsprechenden Lackierungen erhöhen, während z.B. Butylacrylat, Ethylhexylacrylat und Tridecylacrylat als "weiche" 10 Monomere diese Eigenschaften erniedrigen, dafür aber die Elastizität verbessern. Weiter ist auch bekannt, daß kleinere Anteile an (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylamid die Haftung verbessern.

Diese Grundprinzipien bei der Auswahl und Mischung von Monomeren zur 15 Einstellung von Basiseigenschaften bei Lacken sind dem Polymerchemiker und Lackfachmann bekannt.

Weitere Bestandteile der erfindungsgemäß bei der polymeranalogen Umsetzung eingesetzten Acrylatcopolymeren können darauf zielen, anstelle oder 20 neben der Vernetzung durch Wasserstoffabstraktion eine UV-Vernetzung bzw. -polymerisation von Doppelbindungen als Härtungsreaktion zu bewirken. Die dazu notwendigen Doppelbindungen können z.B. dadurch in die Polymeren eingeführt werden, daß einpolymerisierte (Meth)acrylsäure mit Glycidymethacrylat oder einpolymerisiertes Glycidymethacrylat mit (Meth)acrylsäure 25 umgesetzt wird, oder bevorzugt einpolymerisierte Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit Acrylsäureanhydrid oder Methacrylsäureanhydrid umgesetzt werden.

Die Copolymerisate können auch neben den polymergebundenen, zur H-Abstraktion befähigten UV-Photoinitiatoren zusätzlich mit weiteren üblichen

UV-Photoinitiatoren sowie gegebenenfalls üblichen Stabilisatoren gegen UV-Strahlung vermischt sein.

Weiter können auch Bestandteile in den Copolymeren enthalten sein, die darauf gerichtet sind, neben der Vernetzung durch UV-Licht eine zusätzliche thermische Vernetzung zu ermöglichen. Dazu geeignet sind z.B. Glycidylmethacrylat, das mit Fremdvernetzern wie polyfunktionellen Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden reagieren kann, oder freie Carboxylgruppen aus einpolymerisierter (Meth)acrylsäure, die mit Epoxidharzen vernetzt werden können. Auch die thermische Vernetzung über einpolymerisierte Methylolierungsprodukte und Methylolether von (Meth)acrylamid sind zur Covernetzung geeignet. Ziel ist es, sich gegenseitig durchdringende Netzwerke zu erzeugen, die z.B. verbesserte Lackeigenschaften aufweisen. Weiter können den UV-vernetzbaren Copolymeren auch Doppelbindungen enthaltende Harze zugemischt werden, um so eine Co-Vernetzung über Doppelbindungen zu erreichen. Solche Harze können aus Polymeren, die Glycidylmethacrylat enthalten, durch Umsetzen mit Acrylsäure erhalten werden. Entsprechende Polymere sind in der US-A 4064161 oder der DE-A 2436186 beschrieben.

Die Herstellung der für die erfindungsgemäße Umsetzung dienenden Acrylat-copolymeren kann auf bekannte Weise durch radikalische Polymerisation in Lösung oder in Substanz erfolgen, wobei zur Steuerung des Molekulargewichts der Polymeren auch Regler zugegeben werden können.

Eine bevorzugte Ausführungsform besteht auch darin, daß die Copolymeren mit oder ohne radikalliefernde Polymerisationsinitiatoren durch Polymerisation bei erhöhter Temperatur und unter Druck in der Masse oder in Gegenwart von Lösemitteln hergestellt werden. Gut geeignet ist vor allem die Massepolymerisation bei hoher Temperatur im kontinuierlichen Betrieb.

Die erfindungsgemäß erhaltenen UV-vernetzbaren Polymeren können durch elektrostatisches Versprühen, Spritzen, Tauchen, Walzen, Rakein oder nach einer anderen Methode aus Lösung oder Substanz appliziert und durch UV-Strahlung vernetzt werden. Weiter kann die Bestrahlung auch bei gleichzeitiger Erwärmung der Stoffe durchgeführt werden oder die Stoffe können vor oder nach der Bestrahlung zusätzlich erwärmt werden.

Die Strahlenvernetzung wird bevorzugt unter UV-Licht durchgeführt, wobei es möglich ist, durch die Auswahl der erfindungsgemäß eingeführten copolymer gebundenen oder der zugesetzten Photoinitiatoren die UV-Absorption der Stoffe auf das Energiespektrum der UV-Lampen abzustimmen.

Weiterhin können die fertigen strahlungsvernetzbaren Gemische übliche Hilfsmittel erhalten, z.B. Katalysatoren für eine Covernetzung, Verlaufsverbesserer, Antikratermittel, Haftungsverbesserer, Farbstoffe, Pigmente u.a.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Mengen bzw. Teile (T) und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsmengen und Gewichtsprozente.

Beispiel 1

In einem Glaskolben mit Rührer, Rückflußkühler, zwei Tropftrichtern und einem Thermometer werden unter leichter Stickstoffspülung vorgelegt

5
243 T Isopropanol und
243 T Toluol.

Bei 80°C werden über einen Tropftrichter in 2 Stunden

10
90 T Isopropanol,
90 T Toluol und
30 T 2,2'-Azobis-(2-methyl-butyronitril)

15 und gleichzeitig über den anderen Tropftrichter in 1,5 Stunden

300 T Dihydrodicyclopentadienylacrylat (handelsübliches Produkt),
300 T Methylmethacrylat,
120 T Glycidylmethacrylat,
20 280 T Butylacrylat und
10 T 2-Mercapto-ethanol
zugesetzt. Es wird 2 Stunden bei ca. 80°C nachpolymerisiert, dann werden
166 T 4-Hydroxy-benzophenon und
25 1 T 4-Dimethylamino-pyridin

zugegeben, der Kühler wird auf Destillierstellung umgebaut und das Gemisch unter gleichzeitigem Abdestillieren des Lösemittels auf 130°C aufgeheizt. Es wird bei 130°C 3 Stunden weiter umgesetzt, dann wird unter Vakuum das Restlösemittel abdestilliert und das Polymere als Schmelze auf Aluminiumfo-

lie ausgegossen. Das Polymere erstarrt zu einem spröden Harz. Das Harz wird zu einem Pulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von ca. 40 μ m vermahlen und elektrostatisch auf gereinigte Stahlbleche appliziert. Die Bleche werden auf einer Heizplatte von 140°C 10 Minuten erwärmt bis das Pulver geschmolzen ist, dann wird die Schmelze mit einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Hauptemission bei 365 nm und einer Energiedichte von 15 mW/cm² 3 Minuten bestrahlt. Nach dem Abkühlen resultiert ein harter, lösemittelbeständiger, glänzender Lacküberzug.

10 **Beispiel 2**

In einem Glaskolben mit Rührer, Rückflußkühler, zwei Tropftrichtern und einem Thermometer werden unter leichter Stickstoffspülung vorgelegt

15 243 T Isopropanol und
243 T Toluol.

Bei 80°C werden über einen Tropftrichter in 2 Stunden

20 90 T Isopropanol,
90 T Toluol und
30 T 2,2'-Azobis-(2-methyl-butyronitril)

und gleichzeitig über den anderen Tropftrichter in 1,5 Stunden

25 300 T Methylmethacrylat,
400 T Glycidylmethacrylat,
300 T Butylacrylat und
10 T 2-Mercapto-ethanol
30 zugesetzt.

Es wird 2 Stunden bei ca. 80°C nachpolymerisiert, dann werden

139 T 4-Hydroxy-benzophenon und
1 T 4-Dimethylamino-pyridin

5

zugegeben, der Kühler wird auf Destillierstellung umgebaut und das Gemisch unter gleichzeitigem Abdestillieren des Lösemittels auf 130°C aufgeheizt. Es wird bei 130°C 3 Stunden weiter umgesetzt, dann wird unter Vakuum das Restlösemittel abdestilliert, der Kühler auf Rückfluß zurückgesetzt und die Heizung entfernt. Die abkühlende Schmelze wird in

10

520 T Butylacetat

15

150 T Acrylsäure,
1 T 4-Dimethylamino-pyridin und
2 T Hydrochinonmonomethylether.

20

Es wird 9 Stunden bei 95 bis 100°C gerührt, dabei sinkt die Säurezahl auf 5,8. Die resultierende Harzlösung wird mit einer Rakel zu einer Schichtdicke (gemessen nach der Härtung) von ca. 30µm auf gereinigtes Stahlblech appliziert. Das Stahlblech wird dann 20 Minuten auf eine Heizplatte von 120°C gelegt. Danach ist das Lösemittel weitgehend verdunstet und der Film fast klebfrei, aber noch nicht lösemittelfest. Der Film wird dann auf der Heizplatte mit der gleichen Lampe wie bei Beispiel 1 eine Minute bestrahlt. Nach dem Abkühlen resultiert ein harter, lösemittelbeständiger, glänzender Lacküberzug.

30

Beispiel 3

In einem Glaskolben mit Rührer, Rückflußkühler, zwei Tropftrichtern und einem Thermometer werden unter leichter Stickstoffspülung vorgelegt

5

243 T Isopropanol und
243 T Toluol.

Bei 80°C werden über einen Tropftrichter in 2 Stunden

10

90 T Isopropanol,
90 T Toluol und
30 T 2,2'-Azobis-(2-methyl-butyronitril)

15 und gleichzeitig über den anderen Tropftrichter in 1,5 Stunden

100 T Dihydrodicyclopentadienylacrylat,
200 T Methylmethacrylat,
400 T Glycidylmethacrylat,
20 300 T Butylacrylat und
10 T 2-Mercapto-ethanol

zugesetzt.

25 Es wird 2 Stunden bei ca. 80°C nachpolymerisiert, dann werden

139 T 4-Hydroxy-benzophenon und
1 T 4-Dimethylamino-pyridin

zugegeben, der Kühler wird auf Destillierstellung umgebaut und das Gemisch unter gleichzeitigem Abdestillieren des Lösemittels auf 130°C aufgeheizt. Es wird bei 130°C 3 Stunden weiter umgesetzt, dann wird unter Vakuum das Restlösemittel abdestilliert, der Kühler auf Rückfluß zurückgesetzt und die 5 Heizung entfernt. Die abkühlende Schmelze wird in

520 T Butylacetat
gelöst, dann werden zugegeben

10 150 T Acrylsäure,
1 T 4-Dimethylamino-pyridin und
2 T Hydrochinonmonomethylether.

15 Es wird 9 Stunden bei 95 bis 100°C gerührt, dabei sinkt die Säurezahl auf
5,8. Die resultierende Harzlösung wird mit einer Rakel zu einer Schicht-
dicke (gemessen nach der Härtung) von ca. 30µm auf gereinigtes Stahlblech
appliziert. Das Stahlblech wird dann 20 Minuten auf eine Heizplatte von
20 120°C gelegt. Danach ist das Lösemittel weitgehend verdunstet und der Film
fast klebfrei, aber noch nicht lösemittelfest. Der Film wird dann auf der
Heizplatte mit der gleichen Lampe wie bei Beispiel 1 eine Minute bestrahlt.
Nach dem Abkühlen resultiert ein harter, lösemittelbeständiger, glänzender
Lacküberzug.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Herstellen von durch Strahlung vernetzbaren polymeren Acryl- oder Methacrylsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Acryl- oder Methacrylsäureester-Copolymeres, das Einheiten mit einer seitenständigen reaktionsfähigen Gruppe enthält, mit einer Verbindung umsetzt, die eine Gruppe enthält, die mit der seitenständigen reaktionsfähigen Gruppe zu reagieren vermag, und ferner eine Gruppe, die befähigt ist, unter Einwirkung von aktinischer Strahlung Radikale zu bilden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Acryl- oder Methacrylsäureester-Copolymere zusätzlich Einheiten mit Wasserstoffatomen enthält, die durch Einwirkung von Radikalen abspaltbar sind.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Acryl- oder Methacrylsäureester-Copolymere zusätzlich Einheiten mit seitenständigen radikalisch polymerisierbaren oder vernetzbaren Doppelbindungen enthält.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die seitenständige reaktionsfähige Gruppe eine Isocyanat-, Hydroxy-, Carboxy-, Carbonsäureanhydrid-, Amino- oder Oxirngruppe ist.
- 25

5. Verfahren nach Anspruch 1; dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe, die zur Bildung von Radikalen befähigt ist, von einem aromatischen Keton oder Chinon abgeleitet ist.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Keton oder Chinon Xanthon, Thioxanthon, Anthrachinon, Benzil, Acetophenon oder Benzophenon ist.
7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die abspaltbaren Wasserstoffatome tertiäre oder in α -Stellung zu Doppelbindungen stehende Wasserstoffatome sind.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten mit abspaltbaren Wasserstoffatomen seitenständige Reste von Dihydrodicyclopentadien aufweisen.
- 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 97/07074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No:
Y	DE 23 36 517 A (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH) 6 February 1975 see page 5, paragraph 1 - page 6, paragraph 2; claims 1-7 ---	1-8
Y	DE 44 33 290 A (LOHMANN GMBH & CO.) 21 March 1996 see page 3, line 15 - page 5, line 8; claims 1-16 ---	1-8
Y	EP 0 395 990 A (BASF AG) 7 November 1990 cited in the application see page 3, line 24 - page 9, line 23; claims 1-3 ---	1-8 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report

28 April 1998

11/05/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 97/07074

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	G. EISELE: "MÉCANISME DE PHOTORÉTICULATION DE POLYMIÈRES CONTENANT LE MOTIF DICYCLOPENTADIÈNE EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DE BENZOPHÉNONE" MACROMOL. CHEM. PHYS., no. 197, May 1996, pages 1731-1756, XP000630364 see page 1731 - page 1756 ----	1-8
A	FR 2 009 112 A (GAF CORPORATION) 30 January 1970 see claims 1-26 ----	1
A	EP 0 206 544 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 30 December 1986 see page 11, line 22 - page 14, line 27 see page 17, line 23 - page 18, line 17 see page 22, line 14 - line 25; claims 1-14 ----	1
A	WO 90 03991 A (THE VALSPAR CORPORATION) 19 April 1990 see claims 1-12 ----	1
A	EP 0 650 979 A (BASF AG) 3 May 1995 see claims 1-7 -----	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 97/07074	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 2336517 A	06-02-75	NONE		
DE 4433290 A	21-03-96	DE 4447615 A		11-07-96
EP 395990 A	07-11-90	DE 3914374 A CA 2013952 A DE 59004084 D JP 2305847 A US 5073611 A		31-10-90 29-10-90 17-02-94 19-12-90 17-12-91
FR 2009112 A	30-01-70	CH 549231 A DE 1925551 A GB 1272618 A GB 1275068 A NL 6907878 A US 3556792 A US 3556793 A		15-05-74 14-01-71 03-05-72 24-05-72 25-11-69 19-01-71 19-01-71
EP 206544 A	30-12-86	JP 1840109 C JP 61272210 A JP 1759954 C JP 4041683 B JP 61272211 A JP 1903801 C JP 6029296 B JP 61272207 A JP 1902324 C JP 6027175 B JP 61272223 A JP 1909786 C JP 6027157 B JP 61272213 A JP 1923956 C JP 6043466 B JP 61272214 A AU 583624 B AU 5802786 A CA 1270994 A DE 3683322 A KR 9401715 B		25-04-94 02-12-86 20-05-93 09-07-92 02-12-86 08-02-95 20-04-94 02-12-86 08-02-95 13-04-94 02-12-86 09-03-95 13-04-94 02-12-86 25-04-95 08-06-94 02-12-86 04-05-89 04-12-86 26-06-90 20-02-92 05-03-94

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 97/07074	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 206544 A		US 4788256 A		29-11-88
WO 9003991 A	19-04-90	US 5082922 A		21-01-92
		AU 644777 B		23-12-93
		AU 4502789 A		01-05-90
		CA 2000465 A		12-04-90
		EP 0439526 A		07-08-91
		JP 4502778 T		21-05-92
EP 650979 A	03-05-95	DE 4337482 A		04-05-95
		DE 59400150 D		11-04-96
		ES 2083887 T		16-04-96
		JP 7188330 A		25-07-95
		US 5527859 A		18-06-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/07074

A. KLAFFIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08F8/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08F C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 23 36 517 A (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GMBH) 6.Februar 1975 siehe Seite 5, Absatz 1 - Seite 6, Absatz 2; Ansprüche 1-7 ---	1-8
Y	DE 44 33 290 A (LOHMANN GMBH & CO.) 21.März 1996 siehe Seite 3, Zeile 15 - Seite 5, Zeile 8; Ansprüche 1-16 ---	1-8
Y	EP 0 395 990 A (BASF AG) 7.November 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 24 - Seite 9, Zeile 23; Ansprüche 1-3 ---	1-8
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<input checked="" type="checkbox"/> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die gälgelt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28.April 1998		11/05/1998
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/07074

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	G. EISELE: "MÉCANISME DE PHOTORETICULATION DE POLYMIÈRES CONTENANT LE MOTIF DICYCLOPENTADIÈNE EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DE BENZOPHÉNONE" MACROMOL. CHEM. PHYS., Nr. 197, Mai 1996, Seiten 1731-1756, XP000630364 siehe Seite 1731 - Seite 1756 ----	1-8
A	FR 2 009 112 A (GAF CORPORATION) 30.Januar 1970 siehe Ansprüche 1-26 ----	1
A	EP 0 206 544 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 30.Dezember 1986 siehe Seite 11, Zeile 22 - Seite 14, Zeile 27 siehe Seite 17, Zeile 23 - Seite 18, Zeile 17 siehe Seite 22, Zeile 14 - Zeile 25; Ansprüche 1-14 ----	1
A	WO 90 03991 A (THE VALSPAR CORPORATION) 19.April 1990 siehe Ansprüche 1-12 ----	1
A	EP 0 650 979 A (BASF AG) 3.Mai 1995 siehe Ansprüche 1-7 -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales-Aktenzeichen
PCT/EP 97/07074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2336517 A	06-02-75	KEINE	
DE 4433290 A	21-03-96	DE 4447615 A	11-07-96
EP 395990 A	07-11-90	DE 3914374 A CA 2013952 A DE 59004084 D JP 2305847 A US 5073611 A	31-10-90 29-10-90 17-02-94 19-12-90 17-12-91
FR 2009112 A	30-01-70	CH 549231 A DE 1925551 A GB 1272618 A GB 1275068 A NL 6907878 A US 3556792 A US 3556793 A	15-05-74 14-01-71 03-05-72 24-05-72 25-11-69 19-01-71 19-01-71
EP 206544 A	30-12-86	JP 1840109 C JP 61272210 A JP 1759954 C JP 4041683 B JP 61272211 A JP 1903801 C JP 6029296 B JP 61272207 A JP 1902324 C JP 6027175 B JP 61272223 A JP 1909786 C JP 6027157 B JP 61272213 A JP 1923956 C JP 6043466 B JP 61272214 A AU 583624 B AU 5802786 A CA 1270994 A DE 3683322 A KR 9401715 B	25-04-94 02-12-86 20-05-93 09-07-92 02-12-86 08-02-95 20-04-94 02-12-86 08-02-95 13-04-94 02-12-86 09-03-95 13-04-94 02-12-86 25-04-95 08-06-94 02-12-86 04-05-89 04-12-86 26-06-90 20-02-92 05-03-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiven Patentfamilie gehören

Int. Jnales Aktenzeichen
PCT/EP 97/07074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 206544 A		US 4788256 A	29-11-88
WO 9003991 A	19-04-90	US 5082922 A AU 644777 B AU 4502789 A CA 2000465 A EP 0439526 A JP 4502778 T	21-01-92 23-12-93 01-05-90 12-04-90 07-08-91 21-05-92
EP 650979 A	03-05-95	DE 4337482 A DE 59400150 D ES 2083887 T JP 7188330 A US 5527859 A	04-05-95 11-04-96 16-04-96 25-07-95 18-06-96